III



Natanson WT

O postaci ogólnej równań termodynamicznych

(II tytuł: O równaniach ogólnych termodynamiki)

I

[Warunki, którym już $dQ = \Sigma R\,dq$
musi czynić zadosyć, aby *mógł istnieć* czynnik całkujący]

Np. $X\,dx + Y\,dy + Z\,dz$

$$Z\left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right) + \ldots = 0.$$

O postaci ogólnej równań termodynamicznych. –

(Sur l'aspect général des équations en Thermodynamique)

O równaniach ogólnych Termodynamiki.

Przez
Władysława Natansona.

1. Będziemy uważali w pracy niniejszej dowolny układ materyalny A, który ulega oddziaływaniu termodynamicznemu innych ciał materyalnych C', C'', ..., stanowiących jego otoczenie. Nie czyniąc żadnych zastrzeżeń co do temperatury układu A, lub temperatur jego pojedynczych części, co do ciał C założymy przeciwnie, że temperatura jest w każdem z nich jednostajna; temperatury bezwzględne tych ciał oznaczymy przez t', t'', ... Przypuścimy dalej, że stan układu A i ciał C zależy od wartości zmiennych niezależnych $p_1, p_2, \ldots, p_j, \ldots, p_m$, czyli parametrów, nie rozstrzygając, czy temperatury bezwzględne t', t'', ... należą do liczby zmiennych niezależnych p_j, czy też zostały obrane za funkcye tych zmiennych.

Przypuśćmy, że w nieskończenie małej przemianie termodynamicznej, odwracalnej lub nieodwracalnej, układ A wykonywa nazewnątrz pracę elementarną

1.
$$\delta W = \sum_{i=1}^{i=n} P_i \, \delta q_i ,$$

gdzie q_i są zmiennemi, których zmienność jest połączona z wykonywaniem pracy, zaś P_i, określone mocą samego założenia, są spółczynnikami dynamicznemi układu, lub „siłami" termodynamicznemi w znaczeniu ogólnem. Spółczynniki P_i oraz zmienne q_i są w przypadku ogólnym funkcyami parametrów p_j. Jakkolwiek zatem moglibyśmy zawsze wyrazić pracę elementarną δW pod postacią

2.
$$\delta W = \sum_{j=1}^{j=m} Q_j \, \delta p_j , \quad \text{gdzie} \quad Q_j = \sum_{i=1}^{i=n} P_i \frac{\partial q_i}{\partial p_j} ,$$

okaże się przecież, iż odróżnienie zmiennych q_i od zmiennych niezależnych p_j może być użyteczne.

wówczas spółczynnik cieplny, a zatem np. $\mathcal{R}_m$, jest ciepłem właściwem układu przy pozostałych parametrach stałych. (Ciepło utajone)

Jeśli układ przybrał stan równowagi i trwa w równowadze, wszystkie spółczynniki $\mathcal{P}_i$ i wszystkie spółczynniki $\mathcal{R}_i$ muszą być równe określonym funkcyom parametrów termodynamicznych. Warunek ten wyrazimy za pomocą równań

3.)

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1 &= \mathbf{P}_1(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n) \\ \mathcal{P}_2 &= \mathbf{P}_2(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n) \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathcal{P}_n &= \mathbf{P}_n(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n) \end{aligned}$$

oraz

4.)

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_1 &= \mathbf{R}_1(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n) \\ \mathcal{R}_2 &= \mathbf{R}_2(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n) \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathcal{R}_n &= \mathbf{R}_n(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n) \end{aligned}$$

lub, jak dla krótkości stale pisać będziemy,

3'.) $$\mathcal{P}_i = \mathbf{P}_i(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n) ;$$

4'.) $$\mathcal{R}_i = \mathbf{R}_i(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n) .$$

Litery $\mathbf{P}$ i $\mathbf{R}$ są tu wszędzie znakami funkcyjnemi.

Oznaczymy jeszcze: energię wewnętrzną układu przez U, entropię układu przez s.

2. Stosując do uważanego układu zasadę zachowania energii, otrzymamy

5.) $$dU = \sum_{i=1}^{i=n} (\mathcal{R}_i - \mathcal{P}_i)\, dq_i ;$$

6.) $$\frac{\partial U}{\partial q_i} = \mathcal{R}_i - \mathcal{P}_i ;$$

7.) $$\frac{\partial}{\partial q_j}(\mathcal{R}_i - \mathcal{P}_i) = \frac{\partial}{\partial q_i}(\mathcal{R}_j - \mathcal{P}_j) ,$$

gdzie zarówno i jak j jest którąkolwiek z pomiędzy liczb $1, 2, \ldots\ldots n$. Z równania ostatniego mamy

8.) $$\frac{\partial R_i}{\partial q_j} - \frac{\partial R_j}{\partial q_i} = \frac{\partial P_i}{\partial q_j} - \frac{\partial P_j}{\partial q_i} .$$

Stosując następnie do układu zasadę użyteczności energii, czyli zasadę Carnota, otrzymamy

9.) $$ds = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{R_i}{t}\, dq_i \;;$$

10.) $$\frac{\partial s}{\partial q_i} = \frac{R_i}{t} \;;$$

11.) $$\frac{\partial}{\partial q_j}\left(\frac{R_i}{t}\right) = \frac{\partial}{\partial q_i}\left(\frac{R_j}{t}\right) .$$

Z równania (11.) otrzymujemy, ze względu na równanie (10), nowe równanie

12.) $$\frac{\partial R_i}{\partial q_j} - \frac{\partial R_j}{\partial q_i} = \frac{\partial t}{\partial q_j}\frac{\partial s}{\partial q_i} - \frac{\partial t}{\partial q_i}\cdot\frac{\partial s}{\partial q_j} .$$

$R_i = t \frac{\partial s}{\partial q_i}$

Łącząc równanie (12) z równaniem (8), znajdujemy

T ⊙ 13.) $$\frac{\partial P_i}{\partial q_j} - \frac{\partial P_j}{\partial q_i} = \frac{\partial t}{\partial q_j}\cdot\frac{\partial s}{\partial q_i} - \frac{\partial t}{\partial q_i}\cdot\frac{\partial s}{\partial q_j} .$$

Równanie (13.) jest zatem wynikiem zastosowania do układu obu zasad Termodynamiki, pierwszej i drugiej. Przepisując je pod kształtem

↑ 13'.) $$\frac{\partial P_i}{\partial q_j} + \frac{\partial t}{\partial q_i}\cdot\frac{\partial s}{\partial q_j} = \frac{\partial P_j}{\partial q_i} + \frac{\partial t}{\partial q_j}\cdot\frac{\partial s}{\partial q_i}$$

$\frac{\partial s}{\partial q_i}\frac{\partial t}{\partial q_i} + s\frac{\partial^2 t}{} + \frac{\partial P_i}{\partial q_j}$; $-\frac{\partial s}{\partial q_i}$

i dodając z obu stron wyraz $+ s \frac{\partial^2 t}{\partial q_j \partial q_i}$, otrzymamy związek

14.) $$\frac{\partial P_i}{\partial q_j} + \frac{\partial}{\partial q_j}\left(s \frac{\partial t}{\partial q_i}\right) = \frac{\partial P_j}{\partial q_i} + \frac{\partial}{\partial q_i}\left(s \frac{\partial t}{\partial q_j}\right) .$$ F.

Z drugiej strony jest rzeczą oczywistą, że możemy wprost napisać ~~równanie~~ związek analogiczny

15.) $$-\frac{\partial P_i}{\partial q_j} + \frac{\partial}{\partial q_j}\left(t \frac{\partial s}{\partial q_i}\right) = -\frac{\partial P_j}{\partial q_i} + \frac{\partial}{\partial q_i}\left(t \frac{\partial s}{\partial q_j}\right) ,$$

na mocy [illegible] równań: (7.) oraz (10.).

Jeśli t zm. niezal., ani q_i ani q_j,

$\left(\frac{\partial P_i}{\partial q_j}\right)_t = \frac{\partial P_j}{\partial q_i}$: Jeśli P_i [illegible] z q_j, to P_j [illegible] z q_i

Jeśli $t = q_i$:

$\frac{\partial P_i}{\partial q_j} + \frac{\partial s}{\partial q_j} = \frac{\partial P_j}{\partial t}$

Następnie, z uwagi, iż równanie (12) ma względem spółczynników $\mathfrak{R}_i$, $\mathfrak{R}_j$ kształt, dokładnie takiż sam, jaki ma równanie (13) wobec spółczynników $\mathfrak{P}_i$, $\mathfrak{P}_j$, piszemy, na podobieństwo wzoru (14),

16.)
$$\frac{\partial \mathfrak{R}_i}{\partial q_j} + \frac{\partial}{\partial q_j}\left(s \frac{\partial t}{\partial q_i}\right) = \frac{\partial \mathfrak{R}_j}{\partial q_i} + \frac{\partial}{\partial q_i}\left(s \frac{\partial t}{\partial q_j}\right).$$

Dla wyczerpania nareszcie analogii, możemy napisać, na podobieństwo wzoru (15),

(17.)
$$-\frac{\partial \mathfrak{R}_i}{\partial q_j} + \frac{\partial}{\partial q_j}\left(t \frac{\partial s}{\partial q_i}\right) = -\frac{\partial \mathfrak{R}_j}{\partial q_i} + \frac{\partial}{\partial q_i}\left(t \frac{\partial s}{\partial q_j}\right);$$

lecz ostatnie to równanie jest oczywiście tożsamością: każda ze stron jego równa się zeru.

3. Z równania (14.) wnosimy, iż istnieje funkcya parametrów termodynamicznych

$$\mathfrak{F}(q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n),$$

która ma tę własność, iż

18.)
$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial q_i} = -\mathfrak{P}_i - s\frac{\partial t}{\partial q_i};$$

nazwiemy ją funkcyą termodynamiczną $\mathfrak{F}$. Ponieważ, jak wynika z (18.),

19.)
$$d\mathfrak{F} = -\sum_{i=1}^{i=n}\left\{\mathfrak{P}_i + s\frac{\partial t}{\partial q_i}\right\} dq_i$$
$$= \sum_{i=1}^{i=n}(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{P}_i)\, dq_i - \sum_{i=1}^{i=n}\frac{\partial (ts)}{\partial q_i}\, dq_i$$
$$= d(\mathfrak{U} - ts),$$

przeto za funkcyą $\mathfrak{F}$ możemy obrać wyraz $\mathfrak{U} - ts$.

Zupełnie podobnie, z równania (15) otrzymujemy

20.)
$$\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial q_i} = -\mathfrak{P}_i + t\frac{\partial s}{\partial q_i}$$

albowiem energia wewnętrzna $\mathfrak{U}$ jest tu widocznie funkcyą termodynamiczną drugą, podobną do powyższej $\mathfrak{F}$. Na podobieństwo wzorów (18.) i (20.) otrzymamy wreszcie, z równań (16.) i (17.),

21.) $$\frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial q_i} = P_i + s\frac{\partial t}{\partial q_i} ;$$

22.) $$\frac{\partial V}{\partial q_i} = -P_i + t\frac{\partial s}{\partial q_i}$$

gdzie $\mathfrak{G}$ jest funkcyą termodynamiczną ts, zaś V jest stałą.

4. Przypuśćmy obecnie, że równania (3) [lub (3')] rozwiązaliśmy względem parametrów q_i, uważając, wprost przeciwnie niż dotychczas, parametry te za funkcye spółczynników P_i, a te ostatnie obierając za zmienne niezależne. Załóżmy, iż mamy

23.) $$q_i = q_i(P_1, P_2, \ldots\ldots, P_n).$$

Przy nowych zmiennych $P_1, P_2, \ldots\ldots, P_n$, pochodna funkcyi termodynamicznej F (uważanej jako funkcya nowych zmiennych) względem którejkolwiek z pomiędzy nich, np. względem P_j, wynosi

24.) $$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial F}{\partial q_i}\cdot\frac{\partial q_i}{\partial P_j} = -\sum_{i=1}^{i=n}\left\{P_i + s\frac{\partial t}{\partial q_i}\right\}\frac{\partial q_i}{\partial P_j}$$
$$= -\sum_{i=1}^{i=n} P_i\frac{\partial q_i}{\partial P_j} - s\frac{\partial t}{\partial P_j},$$

lub jeszcze, ponieważ widocznie

25.) $$\sum_{i=1}^{i=n} q_i\frac{\partial P_i}{\partial P_j} = q_j,$$

wynosi

26.) $$= -\sum_{i=1}^{i=n}\frac{\partial(P_i q_i)}{\partial P_j} + q_j - s\frac{\partial t}{\partial P_j}.$$

Ztąd wnosimy, iż, obierając wyraz $F + \sum_{i=1}^{i=n} P_i q_i$, który oznaczymy przez Φ, za nową funkcyą termodynamiczną, odpowiadającą zmiennym $P_1, P_2, \ldots\ldots P_n$, będziemy mieli równanie, analogiczne do dawniejszego równania (18.), mianowicie:

27.) $$\frac{\partial \Phi}{\partial P_j} = q_j - s\frac{\partial t}{\partial P_j}.$$

Wyraz $\sum_{i=1}^{i=n} P_i q_i$, którym różnią się funkcye termodynamiczne F i Φ, możnaby nazywać (w razie,

gdyby spółczynniki dynamiczne $\mathfrak{P}_i$ przyjęto nazywać siłami) ogólnie siłnikiem termodynamicznym.

Z równania (27.) wynika natychmiast ~~równanie~~ związek

28.) $$\frac{\partial q_i}{\partial \mathfrak{P}_j} - \frac{\partial t}{\partial \mathfrak{P}_i} \cdot \frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}_j} = \frac{\partial q_j}{\partial \mathfrak{P}_i} - \frac{\partial t}{\partial \mathfrak{P}_j} \cdot \frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}_i},$$

stojący do równania dawniejszego (13'.) w takim samym stosunku, w jakim funkcya $\underline{\Phi}$ znajduje się do funkcyi $\underline{F}$, a równanie (27.) do (18.)

Zupełnie podobnie, wystawiając sobie funkcyę $\underline{U}$ jako funkcyę nowych zmiennych $\mathfrak{P}_1, \mathfrak{P}_2, \dots \mathfrak{P}_n$, otrzymujemy pochodną jéj względem np. $\mathfrak{P}_j$, jak następuje:

29.) $$\sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial U}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial \mathfrak{P}_j} = \sum_{i=1}^{i=n} \left\{ -\mathfrak{P}_i + t \frac{\partial s}{\partial q_i} \right\} \frac{\partial q_i}{\partial \mathfrak{P}_j}$$

$$= -\sum_{i=1}^{i=n} \mathfrak{P}_i \frac{\partial q_i}{\partial \mathfrak{P}_j} + t \frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}_j}$$

$$= -\sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial (\mathfrak{P}_i q_i)}{\partial \mathfrak{P}_j} + q_j + t \frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}_j};$$

ztąd wnosimy, że, obierając za nową funkcyę termodynamiczną

30.) $$U + \sum_{i=1}^{i=n} \mathfrak{P}_i q_i = \Omega,$$

odpowiadającą dawniejszéj $\underline{U}$ podobnie, jak funkcya $\underline{\Phi}$ odpowiadała dawniejszéj $\underline{F}$, otrzymamy:

31.) $$\frac{\partial \Omega}{\partial \mathfrak{P}_j} = q_j + t \frac{\partial s}{\partial \mathfrak{P}_j}$$

a to ostatnie równanie odpowiada równaniu (20.) podobnie, jak (27.) odpowiadało równaniu (18.)

Dla wyczerpania analogii uważamy funkcyę Γ, określoną w sposób następujący

32.) $$\mathfrak{F} - \sum_{i=1}^{i=n} \mathfrak{R}_i q_i = \Gamma;$$

otrzymamy natychmiast, biorąc wszystkie $\mathfrak{R}_i$ za nowe zmienne, w przypuszczeniu, iż równania (4) rozwiązano względem parametrów q_i:

33.) $$\frac{\partial \Gamma}{\partial \mathfrak{R}_j} = -q_j + s \frac{\partial t}{\partial \mathfrak{R}_j}$$

a ztąd wynika ~~równanie~~ związek

34.) $$-\frac{\partial q_i}{\partial \mathcal{P}_j} + \frac{\partial t}{\partial \mathcal{P}_i}\cdot\frac{\partial s}{\partial \mathcal{P}_j} = -\frac{\partial q_j}{\partial \mathcal{P}_i} + \frac{\partial t}{\partial \mathcal{P}_j}\cdot\frac{\partial s}{\partial \mathcal{P}_i},$$

które oczywiście pozostaje do równania (12.) [lub, ściślej, do równania, które otrzymalibyśmy z (12) przez przestawienie wyrazów, podobne jak w równaniu (13.')] w stosunku takim samym, w jakim równanie (28.) pozostawało do równania (13.')

Ostatnią wreszcie funkcyą naszą termodynamiczną będzie

35.) $$V - \sum_{i=1}^{i=n} \mathcal{P}_i q_i = Y,$$

gdzie V, jak wiadomo, jest stałą. Otrzymamy, analogicznie do (31.),

36.) $$\frac{\partial Y}{\partial \mathcal{P}_j} = -q_j - t\frac{\partial s}{\partial \mathcal{P}_j}.$$

5. Podzielimy teraz szereg całkowity dotychczasowych naszych parametrów:

$$q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n$$

oraz podobnie szereg całkowity spółczynników dynamicznych:

$$\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \ldots\ldots, \mathcal{P}_n$$

na dwa szeregi:

$$q_1, \ldots, q_k \; ; \; q_l, \ldots, q_n$$

$$\mathcal{P}_1, \ldots, \mathcal{P}_k \; ; \; \mathcal{P}_l, \ldots, \mathcal{P}_n \; ;$$

$l = k+1$

i przypuścimy, że tylko zmienne $q_1, \ldots, q_k$ rugujemy, wprowadzając natomiast $\mathcal{P}_1, \ldots, \mathcal{P}_k$, jako nowe zmienne. Wystawiamy sobie zatem obecnie wielkości

$$q_1, \ldots, q_k \; ; \; \mathcal{P}_l, \ldots, \mathcal{P}_n \; -$$

jako funkcye zmiennych niezależnych

$$\mathcal{P}_1, \ldots, \mathcal{P}_k, q_l, \ldots, q_n.$$

Pragnąc oznaczyć jeden (którykolwiek) z pomiędzy wskaźników $1, 2, \ldots k$, - będziemy posługiwali się literą j; litera m odegra tęż samą rolę względem drugiego szeregu $l, \ldots, n$.

Miejsce dawniejszej funkcyi Φ zastąpi teraz funkcya, ukształtowana podobnie, mianowicie

37.) $$\Phi^{(k)} = F + \sum_{i=1}^{i=k} p_i q_i .$$

Można powiedzieć, że szereg funkcyj $\Phi^{(k)}$, jakie otrzymamy, nadając literze k wartości od 1 do $(n-1)$, stanowi przejście od funkcyi F do funkcyi Φ; albowiem funkcya $\Phi^{(0)}$ byłaby pierwszą, zaś $\Phi^{(n)}$ – drugą.

Z równania (37.) otrzymamy

38.) $$\frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial p_j} = \sum_{i=1}^{i=k} \left\{ \frac{\partial F}{\partial q_i} + p_i \right\} \frac{\partial q_i}{\partial p_j} + q_j \qquad (j = 1, 2, \ldots k)$$
$$= q_j - s \frac{\partial t}{\partial p_j},$$

równanie, zewnętrznie podobne do (27.); wszelako nie potrzebujemy objaśniać, iż pochodne nasze mają teraz inne, niż poprzednio, znaczenie. Gdzie zajdzie tego potrzeba, oznaczymy np. przez

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p_j}\right)_{qq} \qquad \text{oraz} \qquad \left(\frac{\partial t}{\partial p_j}\right)_{qp}$$

pochodną cząstkową temperatury względem zmiennej p_j przy dawniejszym, oraz przy obecnym, układzie zmiennych niezależnych. Z równania (37.) otrzymujemy następnie

39.) $$\frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial q_m} + \sum_{i=1}^{i=k} \frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial q_m} = \frac{\partial F}{\partial q_m} + \sum_{i=1}^{i=k} q_i \frac{\partial p_i}{\partial q_m} ; \qquad (m = 2, \ldots n)$$

na mocy równań (18.) i (38.) wynika ztąd

40.) $$\frac{\partial \Phi^{(k)}}{\partial q_m} = - p_m - s\left(\frac{\partial t}{\partial q_m}\right)_{qq} + s \sum_{i=1}^{i=k} \frac{\partial t}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial q_m}$$
$$= - p_m - s\left(\frac{\partial t}{\partial q_m}\right)_{qp},$$

równanie, znowu zewnętrznie podobne do równania (18).

Z równań (38.) i (40.) wynika natychmiast ~~równanie~~ związek

41.) $$\frac{\partial p_m}{\partial p_j} + \frac{\partial t}{\partial q_m} \cdot \frac{\partial s}{\partial p_j} = - \frac{\partial q_j}{\partial q_m} + \frac{\partial t}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial s}{\partial q_m},$$

której postawimy obok równań (13'.) i (28.). Dla lepszego uwydatnienia zachodzącego tu stosunku należy napisać, w tych ostatnich dwóch wzorach, $\underline{m}$ zamiast $\underline{i}$.

Zupełnie podobnie postępując, utworzymy funkcyą

42.) $$\Omega^{(k)} = U + \sum_{i=1}^{i=k} p_i q_i ,$$

do której uwagi analogiczne do poprzednich, dotyczących $\Phi^{(k)}$, stosować się będą. Nie powtarzając szczegółów rachunku, przytaczamy wyniki

43.) $$\frac{\partial\Omega^{(k)}}{\partial p_j} = q_j + t\frac{\partial s}{\partial p_j} \quad , \text{gdzie } j = 1, 2, \ldots, k ;$$

44.) $$\frac{\partial\Omega^{(k)}}{\partial q_m} = - p_m + t\frac{\partial s}{\partial q_m} \quad , \text{gdzie } m = l, \ldots, n .$$

Równania te odpowiadają dawniejszym (31.) i (20.)

Gdybyśmy dalej, powołując się na równania (4), obrali

$$R_1 , R_2 , \ldots , R_k , q_l , \ldots q_n$$

za zmienne niezależne, mielibyśmy nowe funkcye

45.) $$\Gamma^{(k)} = S - \sum_{i=1}^{i=k} R_i q_i$$

46.) $$\Upsilon^{(k)} = V - \sum_{i=1}^{i=k} R_i q_i ,$$

dla których

47.) $$\frac{\partial\Gamma^{(k)}}{\partial R_j} = - q_j + s\frac{\partial t}{\partial R_j} \qquad (j = 1, 2, \ldots, k)$$

48.) $$\frac{\partial\Gamma^{(k)}}{\partial q_m} = R_m + s\frac{\partial t}{\partial q_m} \qquad (m = l, \ldots, n)$$

49.) $$\frac{\partial\Upsilon^{(k)}}{\partial R_j} = - q_j - t\frac{\partial s}{\partial R_j} \qquad (j = 1, 2, \ldots, k)$$

50.) $$\frac{\partial\Upsilon^{(k)}}{\partial q_m} = R_m - t\frac{\partial s}{\partial q_m} \qquad (m = l, \ldots, n)$$

Wyprowadzamy stąd jeszcze ~~równania~~ związek

51.) $$\frac{\partial R_m}{\partial R_j} + \frac{\partial t}{\partial q_m} \cdot \frac{\partial s}{\partial R_j} = - \frac{\partial q_j}{\partial q_m} + \frac{\partial t}{\partial R_j} \cdot \frac{\partial s}{\partial q_m} ,$$

które pozostaje względem równań (12) i (34.) w tym samym stosunku, w jakim równanie (41.) było względem (13'.) i (28.). –

6. Od ogólnych tych przypadków przejdźmy teraz do szczególnych. Za pierwszy szczególny przypadek obieramy ten, w którym parametrami układu mogą być wielkości następujące: k zmiennych dowolnych $q_1, q_2, \ldots\ldots q_k$ oraz temperatura bezwzględna t. W wyrażeniu

52.) $$dW = \sum_{i=1}^{i=k} P_i \, dq_i + P_t \, dt$$

pracy nieskończenie małej, wykonanej przez układ, wyraz P_t będzie wówczas, w zastosowaniu do wielu zadań fizycznych, równy zeru; lecz, dla większej ogólności, nie będziemy krępowali rozumowania żadnem w tym względzie założeniem. Gdy wszelako od zmiennych q_i przejdziemy do zmiennych P_i, uważanych za niezależne, nie pragniemy przechodzić jednocześnie od zmiennej t do zmiennej P_t; tu zatem znajdą zastosowanie wzory nasze z artykułu 5^{go}, dotyczące nie całkowitej (jak w art. 4^{ym}) lecz częściowej tylko zmiany zmiennych. Podobna również uwaga stosuje się do przejścia od zmiennych q_i i t do zmiennych R_i i t.

Przy układzie $q_1, q_2, \ldots q_k, t$ zmiennych niezależnych, odwołamy się oczywiście, jak to kształt równań ogólnych nam przepisuje, do funkcyj termodynamicznych F oraz G. Otrzymamy

53.) $$\frac{\partial F}{\partial q_i} = - P_i \qquad \frac{\partial F}{\partial t} = -(P_t + s)$$

54.) $$\frac{\partial G}{\partial q_i} = + R_i \qquad \frac{\partial G}{\partial t} = +(R_t + s)$$

z równań: (18.) i (21.); tu $i = 1, 2, \ldots k$. Ztąd dalej powstaną związki

55.) $$\frac{\partial P_i}{\partial t} = \frac{\partial (P_t + s)}{\partial q_i} ;$$

56.) $$\frac{\partial R_i}{\partial t} = \frac{\partial (R_t + s)}{\partial q_i} .$$

Przechodząc do zmiennych $P_1, P_2, \ldots\ldots, P_k, t$, (oraz $R_1, R_2, \ldots\ldots, R_k, t$,) odwołamy się zatem do funkcyj $\Phi^{(k)}$ oraz $\Gamma^{(k)}$; t.j. do równań

(38.), (40.) oraz (47.) i (48.), z których otrzymamy (opuszczając wskaźniki k przy Φ, oraz Γ, jako już niepotrzebne) co następuje:

57.)
$$\frac{\partial \Phi}{\partial q_i} = q_i$$
$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -(Q_t + s).$$

58.)
$$\frac{\partial \Gamma}{\partial R_i} = -q_i$$
$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = +(R_t + s).$$

Ztąd dalej wynikną związki

59.)
$$-\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial (Q_t + s)}{\partial Q_i}$$

60.)
$$-\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial (R_t + s)}{\partial R_i}$$

Za drugi przypadek szczególny obieramy ten, w którym parametrami mogą być: dowolne zmienne $q_1, q_2, \ldots q_k$ oraz entropia układu s. Tu, podobnie jak w przypadku pierwszym, uskutecznimy następnie zmianę zmiennych częściową, mianowicie wprowadzimy $Q_1, Q_2, \ldots Q_k, s$ zamiast zmiennych $q_1, q_2, \ldots q_k, s$, któremi posługujemy się obecnie (układ $R_1, R_2, \ldots R_k, s$ oczywiście pominięty być musi). Posługujemy się tu zatem znowu metodą częściowej zmiany zmiennych.

Odwołamy się, naturalnie, do funkcyj termodynamicznych U oraz Ω; i otrzymamy z równań (20), (43.) i (44.), co następuje:

61.)
$$\frac{\partial U}{\partial q_i} = -Q_i$$
$$\frac{\partial U}{\partial s} = -(Q_s - t)$$

62.)
$$\frac{\partial \Omega}{\partial Q_i} = +q_i$$
$$\frac{\partial \Omega}{\partial s} = -(Q_s - t),$$

zkąd nareszcie wynikną związki

63.)
$$\frac{\partial Q_i}{\partial s} = \frac{\partial (Q_s - t)}{\partial q_i}$$

64.)
$$-\frac{\partial q_i}{\partial s} = \frac{\partial (Q_s - t)}{\partial Q_i}.$$

Maxwell

7. Z powyższych równań i związków zasadniczych wyprowadzić można z łatwością szereg dalszych zależności, które stanowiłyby uogólnienie znanych wzorów Termodynamiki zwykłej; tak np. z równań (55.) i (56.) otrzymujemy równanie

65.)
$$\frac{\partial R_t}{\partial q_i} = t\left\{ \frac{\partial^2 P_i}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 P_t}{\partial q_i\, \partial t} \right\},$$

uogólnienie dobrze znanych praw, określających zależność (przy temperaturze stałej) ciepła właściwego przy objętości stałej od objętości, lub ciepła właściwego przy ciśnieniu stałem od ciśnienia; i t. d. Lecz rachunki te zbyt są proste i widoczne, ażebyśmy się tu niemi zajmowali.

Pragnąc utrzymania ciągłości w rozumowaniu powyższem, nie wspominaliśmy zupełnie o długim szeregu badań nad analityczną postacią Termodynamiki (czystéj), do których rozprawka niniejsza jest nader skromnym przyczynkiem. Od czasu znakomitych, zasadniczych prac Rankine'a, Sir Williama Thomsona, lecz zwłaszcza R. Clausiusa, dwa prądy spostrzegamy w kształtowaniu praw Termodynamiki czystéj. Massieu przedewszystkiem (Comptes Rendus, LXIX, 1869; Mémoires des Savants étrangers, XXII, 1876) dał pobudkę do wprowadzania funkcyj termodynamicznych, t. j. wielkości, których różniczka jest zupełną na mocy zasad Termodynamiki. Jeśli ogólnie $\underline{F}$ jest funkcyą termodynamiczną, zaś q_i, q_j są którekolwiek z pomiędzy dowolnéj liczby parametrów termodynamicznych, wówczas wszelkie twierdzenia termodynamiczne, mają kształt następujący:

66.)
$$\left(\frac{\partial^2}{\partial q_i\, \partial q_j} - \frac{\partial^2}{\partial q_j\, \partial q_i} \right) \underline{F} = 0,$$

jak z poprzedzających artykułów widoczna. Jasną również jest rzeczą, że nadawanie równaniom podobnego kształtu sprowadza się do tłumaczenia na język analityczny metody cyklów, czyli zjawisk kołowych odwracalnych, pierwotnéj i zasadniczéj metody w nauce Termodynamiki.

Już Massieu utworzył funkcye $\underline{U} - \underline{ts}$, oraz $\underline{U} - \underline{ts} + \underline{pv}$ (gdzie $\underline{p}$ oznacza ciśnienie normalne i jednostajne, $\underline{v}$ objętość jednostki masy płynu badanego); i pierwsza jest tożsamą z funkcyą powyższą $\underline{F}$, druga jest szczególnym przypadkiem funkcyi $\underline{\Phi}$. Gibbs następnie, w świetnych swych badaniach (Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, Vol. III, Part I; Vol. III, Part II) dodał, do funkcyj $\underline{F}$ i ~~…~~, którą oznaczał przez ψ, i ~~…~~ do funkcyi $\underline{U} - \underline{ts} + \underline{pv}$, którą oznaczał przez ζ, jeszcze funkcyą $\underline{U} + \underline{pv}$, którą oznacza przez χ (l. c., p. 142). Ta ostatnia jest zatem szczególnym przypadkiem funkcyi $\underline{\Omega}$. Helmholtz roztrząsał własności funkcyj $\underline{F}$ oraz $\underline{G}$, przyczem

po raz pierwszy, jak się zdaje, w Termodynamice czystej, uogólnił badanie do dowolnej liczby parametrów (Sitzb. d. Kgl. Akad. d. Wiss. zu Berlin, 1882 i 1883); uogólnienie to było już zresztą implicite zawarte w niektórych zastosowaniach Termodynamiki, np. w termodynamiczno-elastycznej teoryi Sir W. Thomsona (Quarterly Journal of Mathematics, 1855). Helmholtz przypuścił wszelako, że parametry obrano tak, jak przyjęliśmy powyżej wart. 6^{ym}, przypadek pierwszy; założył nadto, iż wyraz, który oznaczaliśmy tam przez P_t, równa się zeru. Duhem wreszcie, który jest spółcześnie jednym z najczynniejszych w Termodynamice badaczy, rozwinął szczegółowo równania termodynamiczne w tym samym układzie zmiennych: $q_1, q_2, \ldots q_k, t$ (przyczem nie zakładał, iż $P_t = 0$), oraz wskazał drogę postępowania przy przechodzeniu do zmiennych $P_1, P_2, \ldots P_k, t$. Ograniczywszy się do tych dwóch układów zmiennych, Duhem posługiwał*) się oczywiście jedynie funkcyami F i Φ. Badania te Duhema są zawarte w cennem studyum p.t. Sur les équations générales de la Thermodynamique (Annales Scientifiques de l'Ecole Normale, tom VIII, Sierpień 1891); pod wrażeniem tego studyum zredagowaliśmy rozprawkę niniejszą.

Drugi prąd w Termodynamice spółczesnej zasadza się na zbadaniu i wyzyskaniu szczególnego dualizmu, jaki panuje w pojęciach, zasadach i równaniach Termodynamiki czystej. Dualizm ten zauważył już Massieu, lecz oświetlił go zwłaszcza Maxwell w swej Theory of Heat ( ) ze zwykłą umysłowi temu głębokością; przyczem też nadał czterem równaniom termodynamicznym postać szczególnie prostą i uderzającą: są to równania

67.) $$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_t \quad ; \quad 68.) \quad -\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_t$$

69.) $$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_s \quad ; \quad 70.) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s$$

które wynikają natychmiast z powyższych (55), (59), (63) i (64), gdy w nich założymy $dW = p\,dv$, zatem $P_t = 0$ oraz $P_s = 0$. „Związki termodynamiczne Maxwella" są zatem nader szczególnym przypadkiem równań ogólniejszych, wyrażających istnienie funkcyj F, Φ, U i Ω. Szerokie zastosowanie

---

*) Duhem przypuszcza nadto, iż t jest temperaturą, mierzoną na skali dowolnej, zaś temperaturą bezwzględną jest $F(t)$. Założenie to łatwo wprowadzić do naszych wzorów; gdy jednak stają się przez to zawilszemi i mniej, niż powyższe, przejrzystemi, odrzuciliśmy je w rozprawce niniejszej.

znalazła zasada dualizmu w pracy A. v. Oettingena „*Die thermodynamischen Beziehungen, antithetisch entwickelt*" (*Mém. de l'Acad. d. Sc. de St. Pétersbourg*, VIIme Série, XXXII, № 17.), gdzie przez cały przez całą Termodynamikę systematycznie, wszelako w zastosowaniu do najszczególniejszego tylko przypadku dwóch parametrów, przeprowadzoną została. – Zasadą dualizmu, jak bezpośrednio widoczną, kierowaliśmy się w rachunkach powyższych.

Pozwalamy sobie nareszcie odesłać czytelnika do książki p.t. *Wstęp do Fizyki teoretycznej*, 1890, oraz do *Wiedemann's Annalen*, tom XLI, 1891, gdzie własności niektórych funkcyj termodynamicznych roztrząsnięto w prostszych (szczególniejszych) przypadkach, kierując się podobnież zasadą dualizmu. –

—

O równaniach ogólnych Termodynamiki.

Przez

Władysława Natansona.

1. Będziemy (w pewnej mierze dowolnie) uważali układ materyalny A, który doznaje działań termodynamicznych od innych ciał C', C'', ..., stanowiących jego otoczenie. Założymy przedewszystkiem, że w każdem z ciał C' C'' ... temperatura jest jednostajna; bezwzględne temperatury tych ciał oznaczymy przez t' t'' ... t. Nie czyniąc żadnego założenia co do stanu temperatury lub t w układzie A, co do ciał C założymy przeciwnie, że w [illegible] — . Założymy dalej, że stan A i C . . — q_1 . . q_n

$$\sum_{i=1}^{i=m} q_i \sum_{i=1}^{i=m} \frac{\partial q_i}{\partial p_i} \delta p_i$$

$$q_j \left\{ \frac{\partial q_j}{\partial p_1} \delta p_1 + \frac{\partial q_j}{\partial p_2} \delta p_2 + \text{———} \right.$$

$$+ \quad q_k \left\{ \frac{\partial q_k}{\partial p_1} \delta p_1 + \text{———} \right.$$

$$\sum_{2}^{2} \sum_{i=1}^{i=m} q_i \frac{\partial q_i}{\partial p_2} \delta p_2$$

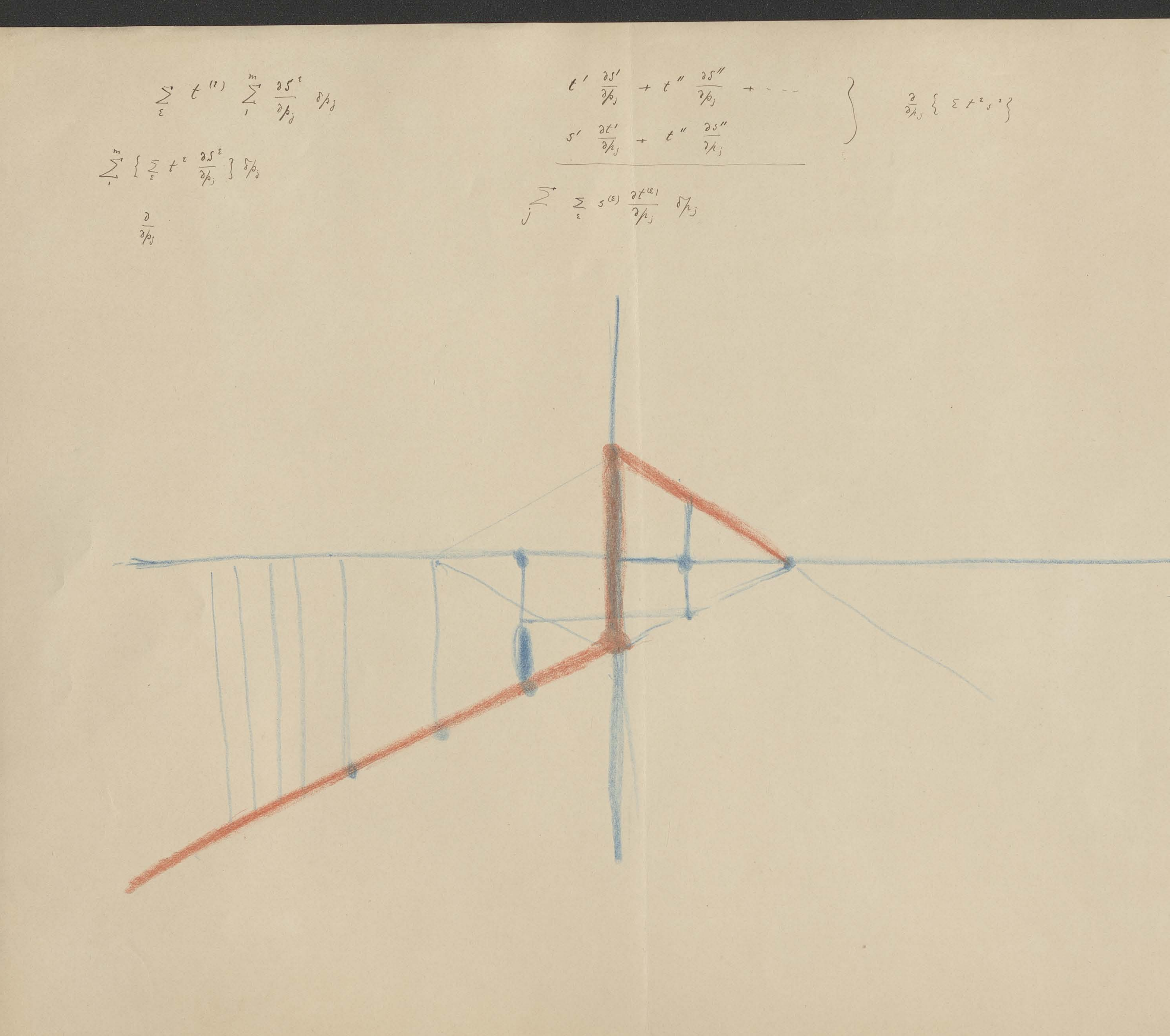
$$\sum_{\varepsilon} t^{(\varepsilon)} \sum_{1}^{m} \frac{\partial s^{\varepsilon}}{\partial p_j} \delta p_j$$

$$\sum_{1}^{m} \left\{ \sum_{\varepsilon} t^{\varepsilon} \frac{\partial s^{\varepsilon}}{\partial p_j} \right\} \delta p_j$$

$$\frac{\partial}{\partial p_j}$$

$$\left.\begin{array}{l} t' \frac{\partial s'}{\partial p_j} + t'' \frac{\partial s''}{\partial p_j} + \cdots \\ s' \frac{\partial t'}{\partial p_j} + t'' \frac{\partial s''}{\partial p_j} \end{array}\right\} \quad \frac{\partial}{\partial p_j} \left\{ \Sigma\, t^{\varepsilon} s^{\varepsilon} \right\}$$

$$\sum_{j} \sum_{\varepsilon} s^{(\varepsilon)} \frac{\partial t^{(\varepsilon)}}{\partial p_j} \delta p_j$$



W nieskończenie małej przemianie, przy której układ wykonywa nazewnątrz pracę δW, pobiera on zzewnątrz pewną ilość ciepła, którą mierzymy jednostkami pracy i wyrażamy przez:

3.
$$\delta Q = \sum_{i=1}^{i=n} R_i \, \delta q_i \;;$$

tem założeniem określamy spółczynniki cieplne układu: $R_1, R_2, \ldots, R_n$. Wielkości, które nazywamy „ciepłem właściwem" oraz „ciepłem utajonem", stanowią widocznie przypadki szczególne pojęcia spółczynnika cieplnego.

2. Wystawmy sobie, że podczas nieskończenie małej pewnej przemiany układ A pobiera ciepło tylko z jednego źródła, np. z ciała C, o temperaturze t. Taką przemianę nazwiemy nieskończenie małą monotermiczną przemianą. Zjawisko skończone nazwiemy podobnież monotermicznem, jeśli ulegający mu układ pobiera ciepło, w całkowitym przebiegu zjawiska, tylko z jednego źródła, o temperaturze zawsze jednakowej. Pojęcie zjawiska monotermicznego jest pewnem uogólnieniem zwykłego pojęcia zjawiska izotermicznego.

Zasadę, którą odkrył Carnot a uogólnił Clausius, można wyrazić, w założeniach i oznaczeniach powyższych jak następuje. Każde możliwe zjawisko ~~monotermiczne~~, nieodwracalne i kołowe czyni zadość nierówności

4.
$$\int \frac{\delta Q}{t} \leq 0 \,,$$

gdzie całkowanie rozciąga się do całkowitego obiegu kołowego; każde możliwe zjawisko ~~monotermiczne~~ odwracalne i kołowe czyni zadość warunkowi

5.
$$\int \frac{\delta Q}{t} = 0$$

gdzie całkowanie rozumiane jest jak przódy.

Sobota — Poniedziałek
Lola — usp
Dzień — 29
30 Marca

Proszki Czyszczenia
aptek. ze Lwowa
proszki od migreny

Loli książki

1. Przypuśćmy, że stan uważanego układu termodynamicznego zależy od wartości

$$q_1, q_2, \ldots\ldots, q_n,$$

~~przybieranych przez n~~ zmiennych niezależnych, czyli parametrów ~~układu~~ ~~, i jest przez nie zupełnie określony. Przypuśćmy dalej, że temperatura bezwzględna jest jednostajna w całym układzie~~. Temperatura bezwzględna układu (którą oznaczymy przez t) może być funkcyą parametrów q_i, może również za jeden z pomiędzy nich zostać obraną; w analizie ogólnej pragniemy być wolni od wszelkiego założenia w tym względzie.

Monotermiczny
[illegible] monoterm.
Sprowadzenie do [illegible]

Przypuśćmy wreszcie, że przemiany termodynamiczne, którym poddajemy układ, są odwracalne.

Wystawmy sobie, że w nieskończenie małej przemianie podobnej, układ wykonywa nazewnątrz pracę

1.)

$$dW = \sum_{i=1}^{i=n} P_i \, dq_i$$

i pobiera zzewnątrz ilość ciepła

2.)

$$dQ = \sum_{i=1}^{i=n} R_i \, dq_i ,$$

mierzoną ~~w~~ jednostkami pracy. Założeniem pierwszém określamy spółczynniki dynamiczne układu:

$$P_1, P_2, \ldots\ldots, P_n,$$

które możnaby nazywać ogólnie siłami termodynamicznemi; założeniem drugiém określamy spółczynniki cieplne układu:

$$R_1, R_2, \ldots\ldots, R_n.$$

Jeśli którykolwiek z pomiędzy parametrów, np. q_m, jest temperaturą bezwzględną układu, odpowiedni

17. $$\delta Q^{(\varepsilon)} - t^{(\varepsilon)}\,\delta S^{(\varepsilon)} \leq 0$$, dla przemiany nieodwracalnej; lub

18. $$\delta Q^{(\varepsilon)} - t^{(\varepsilon)}\,\delta S^{(\varepsilon)} = 0$$, dla przemiany odwracalnej.

Dla całego układu otrzymamy

19. $$\delta Q - \sum t^{(\varepsilon)}\,\delta S^{(\varepsilon)} \leq 0$$, dla przemiany nieodwracalnej; lub

20. $$\delta Q - \sum t^{(\varepsilon)}\,\delta S^{(\varepsilon)} = 0$$, dla przemiany odwracalnej.

Moglibyśmy wprowadzić pewną temperaturę przeciętną t_0, określoną jak następuje

21. $$t_0 \sum \delta S^{(\varepsilon)} = \sum t^{(\varepsilon)}\,\delta S^{(\varepsilon)}.$$

Moglibyśmy również zakładać, iż żadne z pomiędzy ciał C', C'', ... wogóle $C^{(\varepsilon)}$, nie oddziaływa bezpośrednio na układ, lecz raczej, iż udzielają mu lub czerpią z niego ciepło za pośrednictwem ciała (ośrodka) C o temperaturze t. Tą drogą poszedł Sir W. Thomson a za nim Tait w zadaniu o ruchliwości termodynamicznej, oraz Gouy w zadaniu analogicznem, lecz ogólniejszem, o energii użytecznej.

19

$dQ' = -s\,dt$

$$dW = \sum_1^k q_i\, dP_i - \sum_2^n p\, dq$$

$dQ = dA + dQ'$

$dQ' = dB + dW'$

$dW' = dC + dW$

$A = ts$

$B = u - ts + \sum_1^k P q$

$C = -\sum_1^k P q$

O postaci og. równ. termod.

$$\frac{\partial \phi}{\partial x}\delta x + \frac{\partial \phi}{\partial y}\delta y + \frac{\partial \phi}{\partial z}\delta z = 0$$



$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = X - m\ddot{x}$$

$$\delta Q - t\,\delta S \leq 0$$

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{t} + s_1 - s_2 \leq 0.$$

$$\int_{(1)}^{(3)} \frac{dQ}{t} + s_1 - s_3 \leq 0$$

$$\int_{(1)}^{(4)} \frac{dQ}{t} + s_1 - s_4 \leq 0,$$

$$u_2 - u_1 + W_{12} + t(s_2 - s_1) \leq 0$$

$$\sum \frac{\partial \Pi}{\partial q_i}\,\delta q_i = 0 \qquad \delta Q - \left(t_1 \delta S_1 + t_2 \delta S_2 \right) \leq 0.$$

$$\frac{\partial \Pi}{\partial q_i} = -g_i \qquad \sum\left(\frac{\partial \Pi}{\partial q_i} + A_i\right)\delta q_i = 0.$$

$$u_2 - u_1 + \int_1^2 W + t(s_2 - s_1) \leq 0.$$

$$\Pi = u - ts + W.$$

$$\Pi_2 - \Pi_1 \leq 0 \qquad \Pi_3 - \Pi_1 \leq 0$$

$$\Pi_3 - \Pi_2 \leq 0 \qquad \Pi_4 - \Pi_1 \leq 0$$

$$\Pi_4 - \Pi_3 \leq 0$$

$$\frac{1}{t} \int \frac{dq}{t}.$$

$$-\frac{\partial q_i}{\partial R_j} + \frac{\partial s}{\partial R_j}\frac{\partial t}{\partial R_i} = -\frac{\partial q_j}{\partial R_i} + \frac{\partial s}{\partial R_i}\frac{\partial t}{\partial R_j}$$

do rozpr. o post. og. równ. termod.

Og. potencyał:

$$U - \int t\,ds + \int dW.$$

$$U - \int t\,ds + \int \Sigma P_i\,dq_i = \Pi$$

1.) Sir W. Thomson już podał naprawdę teoryę energii swobodnej

2.) $U = F - t\frac{\partial F}{\partial t}$ zaś ; $+s = -\frac{\partial F}{\partial t}$

$\Omega = U + pv = \phi - t\frac{\partial \phi}{\partial t}$ $\quad +s = -\frac{\partial \phi}{\partial t}$

$F = U - ts = U - s\frac{\partial U}{\partial s}$

$\phi = U + pv - ts = \Omega - s\frac{\partial \Omega}{\partial s}$

$U = F - t\frac{\partial F}{\partial t}$ $\quad P_t = 0.$

$\Omega = \phi - t\frac{\partial \phi}{\partial t}$

$F = U - s\frac{\partial U}{\partial s}$

$\phi = \Omega - s\frac{\partial \Omega}{\partial s}$

3.) F potenc. izotermiczny przy v
ϕ - - - - - - - - - p
U - - - izentropowy - - - v
Ω - - - - - - - - - p
} stałych.

3'.) Spec.
adiabatyczne potencyały

1'. R_i (gdy $R_t = c$) są to częściowo utajone — zależności chemiczne

4) $$\frac{\partial \Pi}{\partial q_i} = \frac{\partial U}{\partial q_i} - t\frac{\partial s}{\partial q_i} + P_i \leq 0.$$

$$= \frac{\partial U}{\partial q_i} - \frac{\partial F}{\partial q_i} - \frac{\partial (ts)}{\partial q_i}$$

5) Gdy każde zjawisko zastępuje przez monotermiczne.
Duhem, oraz wzgląd na cynetyczną, Termodynamikę możliwą nakazuje nie fikcyjnego nie podstawić zam. rzecz. zjawiska

6) Gaz doskonały: $U = c_o t$
$U + pv = c_p t$
$R = \frac{\Omega - U}{t}$

Du cały $(U + pv)$ w zjaw. rozpr. w Thoms.

7) Zmniejszanie się potencyału z biegiem czasu

ts jest cieplnym potencyałem.

8) Wyłożyć po porządku (na wzór Duhema) wszystkie równania termod. w hypotezie $q_1 \cdots q_n$.

9) Czy Duhem, str. 243—244 (Egzem.) nie neguje mojego brania R_i za zmienne niezależne?

10.) Dowieść Brauna twierdzenie

11.) Zob. co rob. $(U + pv)$ u Gibbsa.

12) Adiabatyczne ulatniania się cieczy — para

13) Adiab. dysocyacyj — oraz k

14) [illegible]

$\varphi - \varphi$

t

Entropie

$\varphi - \varphi_0 = \frac{\partial \varphi}{\partial p}(p - p_0)$

$= v(p - p_0)$

$\varphi_2 - \varphi_1 = (v_2 - v_1)(p - p_0)$

$(S_2 - S_1)(t - t_0)$

